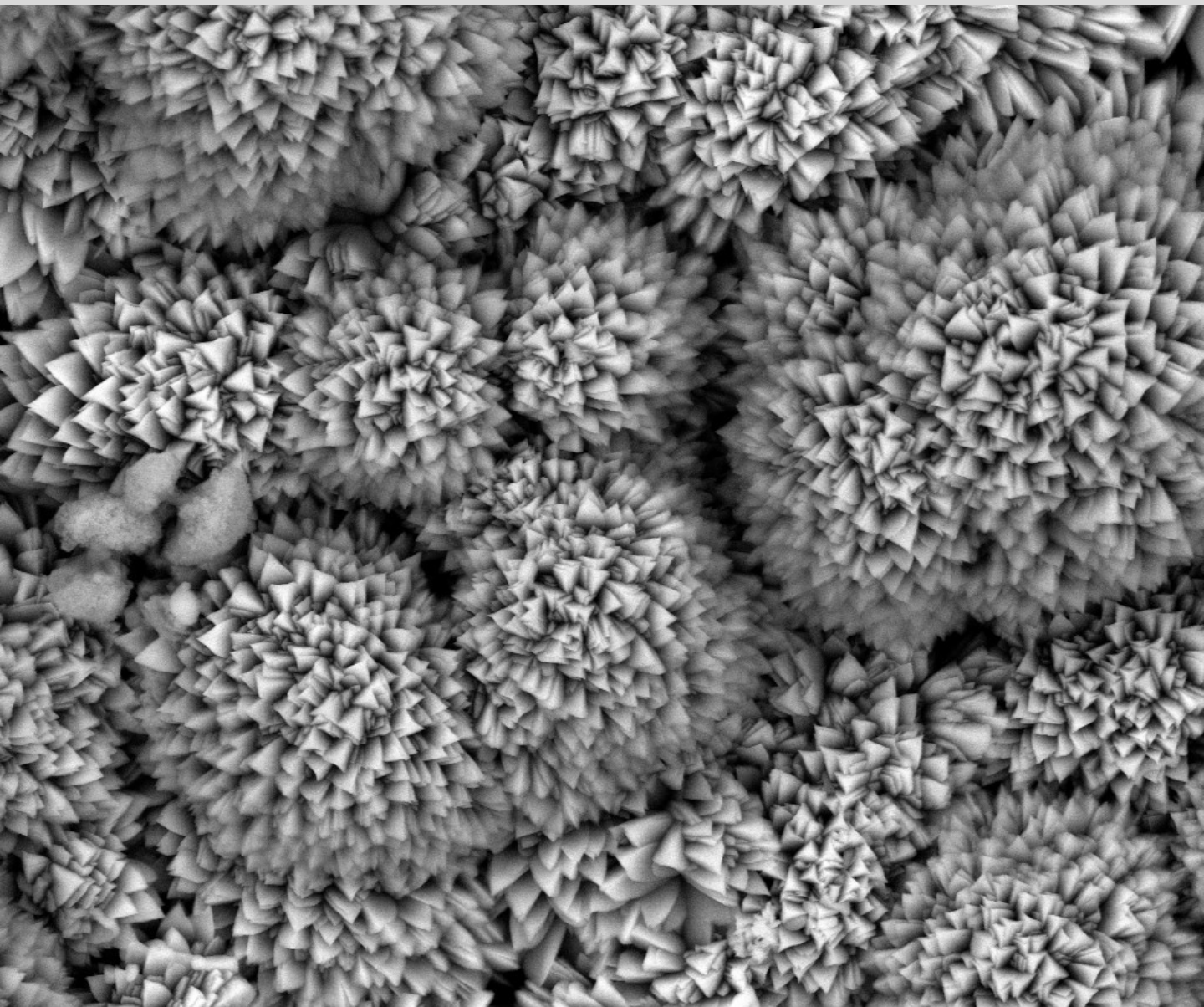


Ciências Geológicas: Ensino, Investigação e sua História

Volume I

Geologia Clássica



Publicação Comemorativa do "ANO INTERNACIONAL DO PLANETA TERRA"

Associação Portuguesa de Geólogos
Sociedade Geológica de Portugal

J.M. Cotelo Neiva, António Ribeiro, Mendes Victor, Fernando Noronha, Magalhães Ramalho

ÓXIDOS, DA SUPERFÍCIE AO INTERIOR DA TERRA: CRISTALOQUÍMICA E MINERALOGIA

OXIDES, FROM THE SURFACE TO DEEP INSIDE THE EARTH: CRYSTAL CHEMISTRY AND MINERALOGY

Maria Ondina Figueiredo¹

RESUMO

Após alguns comentários gerais sobre os óxidos (simples, duplos e múltiplos) no contexto da sistemática mineralógica e numa perspectiva de considerar a Mineralogia actual como a Ciência dos Materiais Naturais, aborda-se a sua distribuição na Tabela Periódica e tecem-se considerações de índole geoquímica, questionando-se a inclusão de alguns destes minerais no grande grupo dos silicatos, em particular quando o silício não é o elemento metálico dominante (caso das olivinas e das granadas).

Desenvolve-se uma abordagem cristaloquímica aos grupos das espinelas, dos pirocloros e das perovskites, dando relevo a aspectos cristalográficos relacionados com as propriedades físicas destes últimos óxidos duplos. Comenta-se a variabilidade estrutural dos óxidos da crosta para o interior do planeta e destaca-se a importância de uma abordagem não convencional da Mineralogia como contributo para a compreensão da estrutura da Terra.

PALAVRAS-CHAVE: óxidos, mineralogia, cristaloquímica

ABSTRACT

Considering Mineralogy as the modern Science of Natural Materials, some comments on oxides (simple, double and multiple oxides) within the context of mineral systematic are presented. Their distribution in the Periodic Table is considered along with geochemical considerations and the inclusion of some oxide minerals in the group of silicates is questioned, particularly when silicon is not the dominant component (e.g., olivine and garnet). Previous crystal chemical approaches to spinels, pyrochlores and perovskites are reviewed and extended focusing on crystallographic aspects, particularly those constraining the physical properties.

Recent insights into the structural variability of oxides from the crust to deep inside the Earth are analysed with emphasis on a non-conventional approach to Mineralogy that aims at contributing to apprehend the very state of matter under the extreme pressure and temperature conditions foreseen in the Earth's interior.

KEY-WORDS: oxides, mineralogy, crystal chemistry

1. INTRODUÇÃO: OS ÓXIDOS NA SISTEMÁTICA MINERALÓGICA CLÁSSICA

A pedra foi o utensílio primário do Homem e o material que esteve na génese de uma indústria transformadora também primária – a cerâmica. Não surpreende, portanto, que a Mineralogia seja uma das mais velhas ciências que a Humanidade desenvolveu desde há milénios, ganhando experiência na identificação e no uso de minerais, minérios e rochas. Enquanto Ciência, o seu papel foi realçado pelo Renascimento e fortalecido com o desenvolvimento da instrumentação óptica, e foi muito reforçado com a descoberta da radiação X no final do sec. XIX; de facto, os raios X tornaram possível aceder à estrutura interna da matéria através da difracção e aplicar uma outra ciência que emergiu originalmente da Mineralogia – a Cristalografia. Com a implementação de metodologias instrumentais de índole química e mesmo física, a Geoquímica assumiu um papel único no desenvolvimento da Mineralogia, podendo afirmar-se que esta última disciplina atingiu um estágio cristalo-químico a partir de meados do século

¹ L N E G / I G M, Dept. Recursos Min. Metálicos, Estrada da Portela, Apartado 7586, 2721-866 Alfragide, & C E N I M A T / I 3 N, DCM, Fac. Ciências e Tecnol., Univ. Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal ondina.figueiredo@ineti.pt

passado. Neste âmbito será certamente interessante e útil comparar dois trabalhos separados por mais de trinta anos, mas que abordam esta mesma problemática: a classificação cristaloquímica dos minerais de A.S. Povarennykh, datada de 1966 na edição russa original, e vários capítulos de um volume, versando a cristaloquímica mineral a temperaturas e pressões elevadas, publicado em 2000 sob os auspícios da Sociedade Americana de Mineralogia e da Sociedade de Geoquímica.

Acresce destacar que a Mineralogia ganhou uma nova dimensão com as modernas tecnologias de materiais, assumindo um papel essencial como Ciência dos Materiais Naturais. Não raro, o estudo das propriedades dos compostos naturais e a análise do comportamento termodinâmico que manifestam os minerais na Natureza têm facultado sugestões valiosas, tanto para a interpretação do processamento tecnológico, como para a o desenho de novos materiais susceptíveis de responder a requisitos pré-estabelecidos.

O primeiro passo no desenvolvimento de uma ciência é a definição clara do objecto de estudo – no caso vertente, a definição do conceito de “mineral”. Assim, Povarennykh (versão em língua inglesa editada em 1972) define mineral como “qualquer componente inorgânico cristalino fazendo parte integrante de uma rocha, minério ou outro agregado (incluindo dispersões coloidais), formado por processos físico-químicos ocorrendo à superfície da crosta terrestre ou em camadas adjacentes”. Um enunciado mais simples, e não menos exacto, seria considerar os minerais como fases sólidas inorgânicas de ocorrência natural, detectáveis pelos métodos físicos actualmente disponíveis (Figueiredo, 1986).

Em qualquer ciência da Natureza, o passo seguinte é a sistematização das espécies a que se aplica, bem como a respectiva ordenação. Face à importância da Química e à sua precedência relativamente à Mineralogia, é compreensível que a sistemática mineralógica conserve ainda hoje um carácter marcadamente químico. Recordem-se, a propósito, as contribuições essenciais dos irmãos Dana no final do séc. XIX e de Hugo Strunz ao longo de várias décadas no séc. XX, em edições sucessivamente acrescidas das Tabelas Mineralógicas. De facto, é na generalidade aplicado o critério de agrupar os minerais, em primeiro lugar, com base na constituição química, isto é, considerar como grandes classes mineralógicas os elementos (e outras substâncias simples naturais), os sulfuretos e os compostos similares, os halogenetos, os óxidos e os hidróxidos, os silicatos e os outros compostos oxigenados (carbonatos, fosfatos, sulfatos, boratos, etc.). Sendo o oxigénio o elemento mais abundante na litosfera e desempenhando este elemento um papel único na crosta, na superfície e na atmosfera terrestres, compreende-se que várias classes de minerais sejam compostos oxigenados; mais ainda: compreende-se que se destaque o carácter hidratado de certos grupos face a uma conduta marcadamente anidra de alguns minerais.

A divisão subsequente fundamenta-se em geral no tipo de ligação química dominante no mineral (Strunz, 1941) e inclui o contributo de factores de índole estrutural, designadamente a dimensionalidade das unidades estruturais (Povarennykh, 1972), tão bem ilustrada pelos silicatos (e.g., Liebau, 1985). Os factores estruturais que constituíram as bases de uma sistemática das estruturas cristalinas inorgânicas, desenvolvida há três décadas (Lima-de-Faria e Figueiredo, 1976), podem até sustentar, por si mesmos, uma sistematização mineralógica consistente (Lima-de-Faria, 2001).

Contudo, na sistemática mineralógica geralmente aceite na actualidade subsistem algumas dificuldades que urge ultrapassar. Por um lado, a prevalência do silício como elemento químico dominante na crosta terrestre induziu alguma obliquidade no sistema classificativo dos óxidos, como adiante explicaremos. Por outro, mas de forma similar, a consideração de um anião tetraédrico dominante noutras classes mineralógicas de compostos oxigenados além dos silicatos – p.e., nos sulfatos (Figueiredo e Silva, 2008) – levou a desvios classificativos susceptíveis de obscurecer dependências químicas e relações estruturais importantes, nomeadamente quando se trate de minerais hidratados.

2. ÓXIDOS SIMPLES: DISTRIBUIÇÃO IRREGULAR NA TABELA PERIÓDICA

Os óxidos configuram um grupo amplamente representado na Natureza, apresentando uma assinalável diversidade estrutural no caso dos óxidos simples e duplos, e configurando aspectos físicos assaz interessantes nos óxidos múltiplos.

Tendo em conta a classificação geoquímica dos elementos devida a V.M. Goldschmidt (1954 e edição revista de 1958), que os agrupou em cinco categorias – siderófilos, calcófilos, litófilos, atmófilos, biófilos – de acordo com a sua distribuição ou afinidade para vários componentes químicos incluindo o ferro, para a atmosfera e para os organismos vivos, seria de esperar que os elementos litófilos tivessem uma participação significativa na classe dos óxidos. Porém, é elevado o número de elementos siderófilos e calcófilos que integram esta classe sob a forma de óxidos simples, duplos e múltiplos.

A este propósito é oportuno abordar a problemática que entrosa a cristalochimica e a geoquímica no contexto dos compostos naturais: a dimensão eficaz dos átomos num cristal. Desde o trabalho pioneiro de W.L. Bragg sobre as dimensões dos átomos nos cristais (1920) foi profunda e ampla a evolução neste domínio, pois a disponibilidade de meios físicos e instrumentais para aceder à situação electrónica de muitos dos átomos constituintes de um mineral permitiu complementar (ou mesmo corrigir) a aproximação essencialmente química ao tipo de ligação envolvida (covalente, iónica, metálica, polar). Contudo, subsistem ainda limitações físicas essenciais; por exemplo, se as variáveis métricas são eficazmente tratadas, no tocante à inclusão da variável temporal estas limitações são, tentativamente, ultrapassadas sob a hipótese simplificativa de assumir átomos constituintes com vibrações harmónicas independentes por efeito da temperatura. Citando autores recentes, “a arte e a ciência da cristalochimica fundamentam-se na interpretação de dados tri-dimensionais de densidade electrónica e nuclear extraídos de experiências de difracção” (Hazen, Downs e Prewitt, 2000). De facto, uma estrutura cristalina é uma repetição periódica e ordenada de átomos, estável sob condições específicas das variáveis termodinâmicas, temperatura e pressão; assim, a descrição completa de uma estrutura cristalina requer o conhecimento da distribuição espacial e temporal de todos os átomos que a constituem, isto é, não consiste apenas na enumeração dos parâmetros de repetição periódica – dimensões e forma da célula unitária (a , b , c , α , β , γ), coordenadas fraccionais (x , y , z) dos átomos nesta unidade de repetição métrica, e grupo de simetria espacial (o qual permite engendrar a totalidade do edifício atomístico do cristal) –, como envolve também o conhecimento do elipsóide de vibração térmica associado a cada átomo na célula unitária.

Sob o ponto de vista estrutural, os minerais óxidos simples – isto é, formados por um só elemento metálico – configuram em geral estruturas cristalinas de simetria elevada e de grande densidade, predominando os empacotamentos aniónicos densos e a coordenações catiónicas compatíveis (octaédrica e tetraédrica). Aproximadamente trinta elementos químicos abrangendo um vasto domínio na Tabela Periódica entram na composição de óxidos e hidróxidos naturais; entre os mais representados estão o ferro, o manganês, o alumínio, o titânio, o nióbio, o tântalo, as terras raras e até o urânio, o chumbo, o estanho e o antimónio, incluindo também o magnésio, o berílio, o cobre, o crómio e o vanádio.

Decorrente da similitude de dimensão eficaz, conjugada com a prevalência efectiva do tipo de ligação química envolvida, verifica-se a possibilidade de coexistência de vários elementos químicos num óxido dito “simples”, como veremos adiante a propósito das espinelas. Chega-se assim também aos conceitos há muito consagrados de “diadoquia”, preponderante no domínio da Mineralogia, e de “solução sólida”, desenvolvido no âmbito da química do estado sólido e extensamente aplicado em grupos minerais importantes como os feldspatos.

Um outro conceito introduzido há décadas e cuja retoma é seguramente profícua diz respeito ao “domínio morfotrópico” associado a uma dada estrutura cristalina, o qual designa o conjunto de elementos da Tabela Periódica susceptíveis de estabilizar um mesmo arranjo atómico ou tipo estrutural. Para especificar um tipo estrutural – com a sigla *STP*, da designação inglesa *structure type* – não basta a descrição cristalográfica clássica, isto é, a enumeração do grupo espacial de simetria e das posições equivalentes preenchidas pelos átomos constituintes, é indispensável considerar também a já referida similitude de dimensões atómicas eficazes, pois a mesma descrição cristalográfica pode abranger situações estruturalmente distintas (Lima-de-Faria e Figueiredo, 1976). Um exemplo paradigmático é o par de compostos cúbicos iso-estruturais, CaF_2 (fluorite) e Li_2O (sintético), em que pares de átomos com dimensão iónica eficaz distinta ou até oposta ocupam a mesma posição equivalente na célula unitária – por um lado, o anião F^- e o catião Li^+ , e por outro, o par de iões bivalentes O^{2-} e Ca^{2+} – configurando uma situação que se designou por anti-tipo. Em suma, o estado de ligação e o tipo estrutural de um mineral determinam conjuntamente as respectivas propriedades físicas e conformidade química (isomorfismo e morfotropismo), bem como a tolerância termodinâmica (estabilidade e polimorfismo).

Um dos tipos estruturais mais representativos dos óxidos simples MO_2 é o tipo estrutural do rútilo, assumido pelo mineral que lhe dá o nome (uma das formas estruturais estáveis do óxido simples TiO_2), pela pirolusite (forma β do óxido MnO_2), pela cassiterite (SnO_2) e pela plattnerite (forma α do óxido PbO_2) e ilustra bem a relevância da análise do domínio morfotrópico. Trata-se de óxidos simples de catiões tetravalentes de metais com distribuição electrónica distinta mas que assumem coordenação octaédrica num arranjo aniónico comum de simetria elevada (tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$): o catião Ti^{4+} é um ião de camada fechada, iso-electrónico do argon, um elemento atomístico; o ião Mn^{4+} (camada electrónica externa $3d^3$) é um dos catiões estáveis deste metal de transição com ocupação incompleta da camada $3d$; o estanho e o chumbo são elementos metálicos da coluna IV da Tabela Periódica que inclui ainda o carbono, o silício e o germânio, e os iões Sn^{4+} e Pb^{4+} possuem uma camada externa completa de

electrões $4d^{10}$ e $5d^{10}$, respectivamente. Analisando o conjunto de óxidos MO_2 sintéticos com o mesmo tipo estrutural – p.e., GeO_2 , RuO_2 , IrO_2 (Bolzan et al., 1997) – pode inferir-se um hipotético domínio de elementos metálicos capazes de substituir vestigialmente o catião num daqueles minerais.

É ainda interessante referir que o óxido de silício assume o tipo estrutural do rútilo a muito alta pressão, formando o mineral estishovite; assim, não será estranho que a cassiterite ocorra associada ao quartzo, a forma do óxido SiO_2 estável nas condições ambientais. Do exposto ressalta a contribuição relevante que o estudo do comportamento estrutural dos minerais do tipo rútilo a pressões e temperaturas muito elevadas pode prestar para a compreensão da mineralogia da crosta e do interior da Terra.

A diversidade de geometrias e de números de coordenação (NC) assumidos pelos cátions em óxidos simples é ampla: nos óxidos MO de metais bivalentes, a coordenação catiónica é tetraédrica (NC 4) na zincite (ZnO) e na bromelita (BeO) e octaédrica (NC 6) na periclase (MgO); quanto aos óxidos MO_2 , varia de octaédrica nos óxidos do tipo rútilo a cúbica (NC 8) na torianite (ThO_2) e na uraninite (UO_2), minerais de simetria cúbica, passando por uma variante menos regular (NC 7) na baddeleyite (ZrO_2) que possui uma estrutura cristalina monoclinica; relativamente aos óxidos de metais trivalentes, domina a coordenação octaédrica, já que este grupo é constituído essencialmente pelo tipo estrutural do corindo ($\alpha-Al_2O_3$), baseado num empacotamento hexagonal compacto dos aniões, e abrange os óxidos de metais de transição trivalentes – ferro (hematite, $\alpha-Fe_2O_3$), crómio (escolaite) e vanádio (karelianite). A inclusão ordenada de cátions de valências complementares ($4+$ e $2+$) dá origem a uma super-estrutura ilustrada pela ilmenite ($FeTiO_3$), um mineral que é já um óxido duplo visto ter uma estrutura cristalina derivada da estrutura da hematite por ordenação catiónica.

Um caso particular dos óxidos de metais monovalentes M_2O naturais é a cuprite (Cu_2O), com simetria elevada (cúbica, grupo espacial $P \bar{4} 3 m$) e onde o catião Cu^+ ocorre em coordenação linear por dois aniões O^{2-} . O aspecto metálico que apresenta este mineral reforça a hipótese adiantada com base em dados electrónicos (Figueiredo, Veiga e Mirão, 2006), segundo a qual a cuprite possa ser estrutural e quimicamente assemelhável a um metal cúbico de corpo centrado com o oxigénio inserido em interstícios tetraédricos. Voltaremos a abordar a temática do carácter metálico de alguns óxidos a propósito dos óxidos duplos e múltiplos.

3. ÓXIDOS DUPLOS: ESPINELAS, PIROCLOROS E PEROVSKITES

Os óxidos duplos constituem uma das classes mais importantes da sistemática mineralógica pela diversidade de espécies que abrangem e pelas propriedades que manifestam alguns grandes grupos, como as espinelas, os pirocloros e as perovskites.

O protótipo do primeiro grupo é precisamente o mineral espinela ($MgAl_2O_4$) cuja estrutura cristalina cúbica (grupo espacial $F d \bar{4} 3 m$) foi uma das primeiras a ser determinada por difracção de raios X em 1915 e, curiosamente, em simultâneo por W.H.Bragg e S. Nishikawa (In: Early Papers on Diffraction of X-Rays by Crystals, 1972). O arranjo atómico baseia-se num empacotamento cúbico compacto dos aniões, onde os cátions ocupam metade dos interstícios octaédricos disponíveis e um oitavo dos tetraédricos, dando lugar a uma célula unitária com 56 átomos e na qual os átomos de cada uma das espécies constituintes – aniões do empacotamento, cátions octaédricos e cátions tetraédricos – são entre si simetricamente equivalentes. A estrutura cristalina possui apenas um parâmetro livre (x) que faz variar a posição dos aniões O^{2-} ao longo de um eixo ternário, permitindo que o interstício tetraédrico (regular, com simetria pontual $\bar{4} 3 m$) aumente de volume, podendo acomodar um catião de raio iónico idêntico ao do catião octaédrico (com simetria pontual $\bar{3} m$); o anião encontra-se coordenado por três cátions octaédricos e um tetraédrico, dispostos segundo um tetraedro simetricamente degenerado (simetria pontual $3 m$). A adaptabilidade do tipo estrutural “espinela” proporciona a sua concretização sob a forma de muitos óxidos (duplos ou simples) e até em calcogenetos sem quebra de simetria.

Os óxidos 3:4 de metais de transição $3d^{0-10}$ assumem frequentemente este tipo estrutural, envolvendo cátions bi- e tri-valentes. Simultaneamente, podem ocorrer lacunas com distribuição desordenada no preenchimento catiónico, dando lugar a um grupo importante de óxidos 2:3 ainda estruturalmente isotípicos da espinela. Os óxidos de ferro ilustram estas situações peculiares do tipo estrutural em apreço. A magnetite (Fe_3O_4) é uma espinela cuja posição tetraédrica é assumida exclusivamente pelo ião trivalente e as posições octaédricas conjuntamente por Fe^{3+} e Fe^{2+} , sendo então uma espinela “inversa” por contraposição à espinela s.s. em que o catião tetraédrico é bivalente (Mg^{2+}) e o octaédrico é trivalente (Al^{3+}). A maghemite (forma γ do óxido férrico Fe_2O_3) é uma espinela lacunar com preenchimento incompleto e desordenado das posições octaédricas. Em ambos os casos, assim como

noutros óxidos similares de metais de transição, são assinaláveis as implicações observadas ao nível das propriedades magnéticas manifestadas por estes minerais, cujo comportamento serve de modelo para o desenho de compostos sintéticos com aplicações tecnológicas nesse domínio. Acresce referir o papel que estes óxidos desempenham na biosfera, ao nível dos solos, dado que o reduzido escambo de energia envolvido na variação $(2+) \rightleftharpoons (3+)$ é particularmente favorável como suporte energético para o desenvolvimento de alguns micro-organismos.

O arranjo atómico do tipo estrutural dos pirocloros, com a fórmula simplificada $A_2B_2O_7$, corresponde a uma super-estrutura de um óxido MO_2 do tipo uraninite ou torianite, isto é, baseia-se num empacotamento cúbico simples dos aniões mas com um oitavo de posições vagas (lacunas aniónicas) e metade dos interstícios cúbicos disponíveis preenchidos. Tem simetria cúbica e o mesmo grupo espacial das espinelas mas uma célula unitária maior, contendo um total de 88 átomos. Tal como nas espinelas, também nos pirocloros os catiões de cada espécie (NC 6 e NC 8) são entre si simetricamente equivalentes, mas os átomos de oxigénio ocupam duas posições cristalográficas – uma monovariante, como nas espinelas, e outra invariante – ainda que todos os aniões se encontrem tetraedricamente coordenados pelos catiões tal como nas espinelas. O parâmetro livre (x) daquela posição aniónica permite converter o arranjo atómico num reticulado de octaedros quase regulares que partilham vértices com poliedros de NC 6+2 susceptíveis de fixar iões uranilo como sucede na zirconolite ($Ca\ Zr\ Ti_2\ O_7$) associada a carbonatitos na Ilha de Santiago, Cabo Verde (Celestino Silva e Figueiredo, 1980), ou acomodar catiões de metais pesados com um par inerte de electrões – caso do antimónio, que pode assumir duas valências formais estáveis (Sb^{5+}/Sb^V e Sb^{3+}/Sb^{III} , este último ião com um par de electrões $5s^2$ não envolvido na ligação ao oxigénio), dando lugar a um óxido simples $Sb_4O_{6+\delta}$ com o tipo estrutural dos pirocloros (Mason e Vitalino, 1952; Figueiredo, 2007).

As perovskites são óxidos ABO_3 idealmente cúbicos (grupo espacial $P\ m\ \bar{3}\ m$) com uma célula unitária pequena quando comparada com as dos óxidos duplos anteriores pois contém apenas 5 átomos: três aniões O^{2-} , um catião B de baixa valência e elevado raio iónico que forma um empacotamento cúbico compacto conjuntamente com os aniões (coordenação cuboctédrica, NC 12), no qual o catião A se insere em interstícios octaédricos $[AO_6]$ dando lugar a um reticulado tri-dimensional de octaedros por partilha de todos os vértices. A rigidez desta estrutura cristalina, constituída por posições cristalograficamente invariantes, contrasta com a flexibilidade conferida pelo parâmetro livre dos aniões aos tipos estruturais das espinelas e dos pirocloros.

A adaptação do edifício atómico das perovskites a combinações catiónicas diversificadas ocorre necessariamente por degenerescência da simetria promovida pelo basculamento dos octaedros e/ou pela descentragem dos catiões nestes poliedros de coordenação; assim, desde a classe de cúbica original ($m\ \bar{3}\ m$) até à classe triclínica de mais baixa simetria (1) estes óxidos duplos concretizam um amplo leque de simetrias configurando relações de sub-grupo, quer dentro da mesma classe (*Klassengleich*, na designação alemã original), quer conservando a métrica da célula unitária (*Translationengleich*) em classes de simetria distintas. Como a manifestação de muitas propriedades físicas está condicionada por relações de sub-grupo entre a simetria do material e a simetria inerente à propriedade, as perovskites constituem uma base estrutural privilegiada para o desenho de novos materiais susceptíveis de manifestar as propriedades desejadas.

Entre as espécies minerais com este tipo estrutural figuram: a perovskite *s.s.* ($CaTiO_3$) com simetria ortorrômbica (pseudo-cúbica), a loparite em que o cálcio está parcialmente substituído por cério e sódio, e vários minerais com composição química mais complexa nos quais o titânio é em parte substituído por nióbio. Aliás, a capacidade de substituir titânio por nióbio e tântalo está patente nas niobo- ou columbo-tantalites, $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$, um grupo de óxidos múltiplos estruturalmente derivados do rútilo.

Porém, não se pode hoje falar de perovskites sem referir o papel único que este tipo estrutural tem ultimamente desempenhado na compreensão dos fenómenos susceptíveis de ocorrer em profundidade no interior da Terra e conducentes a uma interpretação sustentada de anomalias sísmicas observadas. Por exemplo, o composto $MgSiO_3$ – que configura uma piroxena na litosfera – quando sujeito a pressões muito elevadas em ensaios laboratoriais assume a estrutura de uma perovskite com o silício em coordenação octaédrica. Este arranjo atómico é mais apto a relaxar tensões mecânicas por degenerescência ou abaixamento de simetria, o qual pode ocorrer mediante dois processos independentes mas que podem verificar-se em simultâneo: a descentragem do catião no interior do octaedro e a rotação ou basculamento dos poliedros de coordenação catiónica em torno de um anião comum.

Transformações estruturais desta natureza foram registadas em laboratório para a perovskite $MgSiO_3$ e conduzem a fases designadas por “pós-perovskite”, com estruturas cristalinas ortorrômbicas determinadas há décadas mas que se revestem hoje de particular interesse – o mineral neighborite, $Na\ Mg$

F₃ (Balz, 1953) e o óxido sintético CaIrO₃ (Rodi e Babel, 1965), cujos tipos estruturais são citados como podendo ocorrer para a fase MgSiO₃ na zona de transição entre os manto superior e o manto inferior, a profundidades estimadas entre 410 e 660 km. A este propósito, veja-se uma síntese recentemente publicada (Duffy, 2005) sobre técnicas baseadas em radiação de sincrotrão aplicadas ao estudo de transformações potencialmente ocorrentes no interior profundo do nosso planeta.

4. A OLIVINA É UM “SILICATO” OU UM ÓXIDO DUPLO?

O tipo estrutural da olivina, (Mg,Fe)₂SiO₄, constitui um caso singular entre os óxidos que envolvem dois metais.

Correntemente considerado como um orto-silicato (ou neso-silicato) por conter tetraedros [SiO₄] isolados – isto é, que não partilham entre si aniões oxigénio – a estrutura cristalina das olivinas baseia-se num empacotamento hexagonal compacto dos aniões O²⁻, no qual os catiões Si⁴⁺ se alojam em interstícios tetraédricos (preenchendo um oitavo dos interstícios disponíveis no arranjo aniónico) e os catiões M²⁺ (M = Mg,Fe) ocupam metade dos interstícios octaédricos desse empacotamento. A partilha dos aniões que formam os tetraedros [Si⁴⁺O₄] ocorre, pois, em relação aos octaedros catiónicos [M²⁺O₆].

Dois argumentos fundamentais levam então a incluir os minerais deste grupo nos óxidos duplos: antes de mais, a circunstância de o silício não ser o catião dominante (2 M : 1 Si), um facto que se verifica também nas granadas; depois, os polimorfos sintéticos Mg₂SiO₄ incluem, além da forma α isotípica da olivina, a forma γ (denominada ringwoodite) que é uma espinela, reconhecidamente um óxido duplo, e várias fases intermédias, de entre as quais a mais estável é a forma β (wadsleyite). Estas fases têm a designação geral de “espinelídeas”, porque as respectivas estruturas cristalinas (fig. 1) podem ser descritas como combinações de blocos derivados da espinela mediante um mecanismo de cisalhamento e reconstituição estrutural conservativo da composição global Mg₂SiO₄ (fig. 2). Por analogia com processos similares extensamente reconhecidos em grupos de compostos sintéticos, este processo de derivação estrutural foi designado por “corte cristalográfico isocomposicional”, com a sigla *ICS* da denominação inglesa *Isocompositional Crystallographic Shear* (Figueiredo, 1980).

As estruturas cristalinas estáveis das fases espinelídeas e os respectivos domínios pressão-temperatura de estabilidade termodinâmica (P,T) foram, de há longa data, relacionadas com anomalias verificadas na velocidade de propagação de ondas sísmicas (Ringwood, 1970; Akimoto, Matsui e Syono, 1974). Estudos desta índole contribuem significativamente para a progressiva compreensão da constituição do manto terrestre.

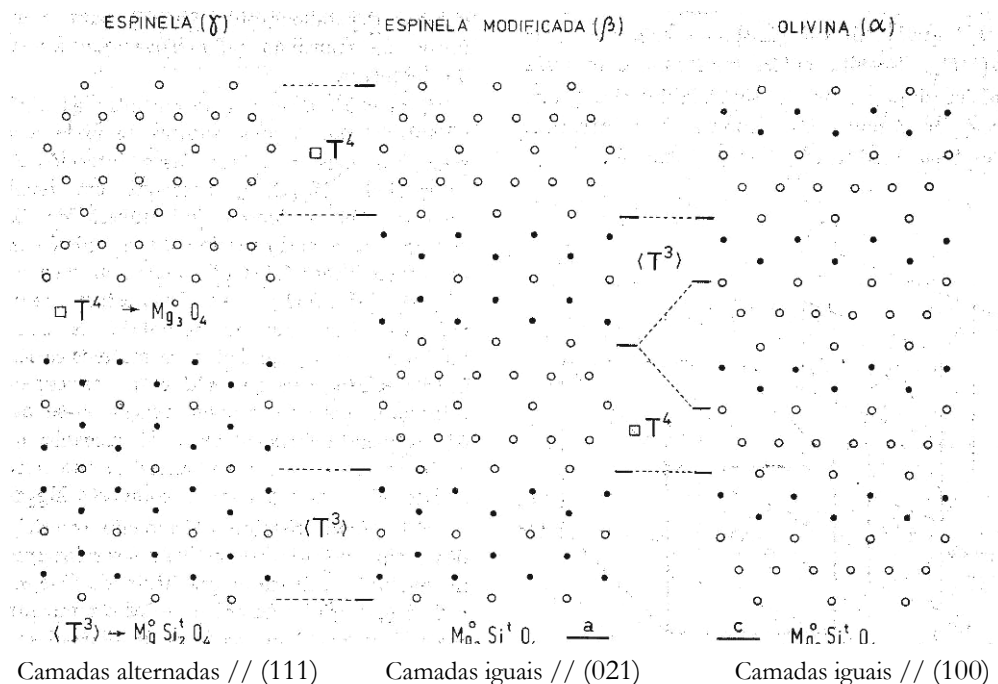


Fig. 1 – Padrões catiónicos $\langle T^3 \rangle$ e $\square T^4$ (notação de Figueiredo, 1979) associados às camadas de empacotamento aniónico compacto observado nos polimorfos Mg₂SiO₄ (°, posições octaédricas; •, posições tetraédricas). A partir dos padrões de camadas alternantes na fase cúbica γ , esquematiza-se a formação de bandas duplas e simples numa camada aniónica em fases com sequência de camadas iguais, respectivamente β e α (reproduzido de Figueiredo, 1980).

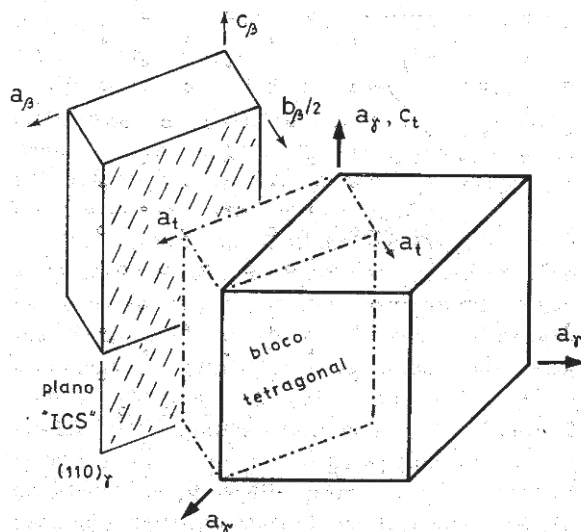


Fig. 2 – Esquema representando a orientação da fase β obtida por corte cristalográfico isocomposicional (“ICS”) a partir de um bloco estrutural tetragonal extraído da fase cúbica γ (reproduzido de Figueiredo, 1980).

5. AS GRANADAS COMO ÓXIDOS MÚLTIPLOS

Os óxidos múltiplos de ocorrência natural são predominantemente super-estruturas ou substituições desordenadas de óxidos duplos e triplos; mas há um caso que merece particular atenção: as granadas, consideradas neso-silicatos por conterem tetraedros $[\text{SiO}_4]$ isolados. Assim, um dos argumentos expostos a propósito das olivinas é também válido para que se classifiquem as granadas como óxidos múltiplos, pois possuem uma razão $\text{M}:\text{Si} = 5:3$.

Mas há outros factores que reforçam este argumento. Com uma fórmula geral simplificada $\text{A}_3\text{B}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, as granadas são minerais cúbicos descritos pelo grupo espacial com mais elevado conteúdo de simetria ($I a \bar{3} d$) e uma célula unitária com 160 átomos; no arranjo espacial destes minerais, o silício tem coordenação tetraédrica distorcida (simetria pontual 4), $\underline{\text{A}}$ representa um catião bivalente em coordenação dodecaédrica (NC 8 e simetria pontual 222) e $\underline{\text{B}}$ designa um catião trivalente em coordenação octaédrica (simetria pontual $\bar{3} m$). De forma análoga às espinelas, pirocloros e perovskites, cada espécie iónica ocupa uma única posição equivalente na célula unitária da granada, sendo invariantes as posições preenchidas pelos cátions, enquanto os aniões oxigénio ocupam uma posição geral – isto é, com simetria pontual 1 e trivariante, com três parâmetros posicionais livres (x, y, z); no entanto, a coordenação dos aniões pelos cátions (1 Si, 2 A e 1 B) é também pseudo-tetraédrica, tal como naqueles óxidos.

6. VARIABILIDADE INTRA- E INTER-MINERAL, DA CRUSTA PARA O INTERIOR DA TERRA

Colocamo-nos aqui numa perspectiva ampla, contemplando, por um lado, as implicações das variáveis termodinâmicas intensivas (temperatura e pressão) e extensivas (concentração dos elementos químicos disponíveis) sobre a estrutura cristalina assumida por um mineral ou um conjunto de minerais em associação natural (paragénesis), e por outro lado, considerando as substâncias cristalinas inorgânicas de uma forma global através das inter-relações estrutura/quimismo/propriedades, susceptíveis de, em alguns casos, se projectar em aplicações futuras no âmbito da Ciência dos Materiais e das Nano-Tecnologias. Pode dizer-se que a sinopse pressão-temperatura-composição-estrutura (P, T, X_i, STP) – em que o último símbolo, derivado da designação inglesa *Structure Type*, explicita a estrutura cristalina assumida à pressão P e à temperatura T pelo mineral com a composição X_i – é essencial para uma análise profícua sobre a evolução dos minerais da crosta quando procuramos interpretar o seu comportamento no interior da Terra.

A propósito de dois grupos de óxidos correntemente classificados como orto-silicato, ressaltámos já a importância de uma abordagem não convencional da Mineralogia. É agora oportuno reafirmar e substanciar o que atrás se referiu a respeito da cuprite: o papel essencial do arranjo global dos cátions metálicos nos óxidos, designado por “estrutura fraccional catiónica” por oposição à “fracção estrutural

aniónica”, que corresponde ao empacotamento dos aniões (Figueiredo, 1994). Assim, a fracção estrutural cationica da perovskite configura um metal cúbico de corpo centrado analogamente ao cobre na cuprite, enquanto o conjunto dos cationes das espinelas reproduz o arranjo atómico do composto intermetálico MgCu_2 e o das granadas reconfigura o arranjo de outros compostos intermetálicos tipificados por um siliceto, Cr_3Si (Figueiredo, 1981); aliás, é ainda mais notório que estas fases sejam iso-estruturais do “protóxido” algo enigmático W_3O , correspondente à forma β do tungsténio (Pearson, 1967) cuja estrutura foi entretanto reconhecida em compostos similares de outros metais (p.e., Cr_3O e Mo_3O).

Estes considerandos convergem para a ponderação e aceitação de “estados” não convencionais da matéria com predomínio “atomístico” (Figueiredo, 2008), uma ideia que se vem reforçando e que tende a evoluir para um conceito estruturante, particularmente sob as condições extremas de pressão e temperatura (Duffy, 2007) que se estima prevalecerem além de 2900 km de profundidade no interior da Terra.

REFERÊNCIAS

- Akimoto S, Matsui Y, Syono Y (1974) High pressure crystal chemistry of orthosilicates and the formation of the mantle transition zone. In: *Physics and Chemistry of Minerals & Rocks*, ed. HJ Strens, pp. 327-363.
- Balz B (1953) Über die Struktur des K_2NiF_4 . *Naturwissenschaften* 40: 241-248.
- Bolzan AA, Fong C, Kennedy BJ, Howard CJ (1997) Structural studies of rutile-type metal dioxides. *Acta Crystallographica B* 53: 373-380.
- Bragg WL (1920) The arrangement of atoms in crystals. *Philosophical Magazine* 40: 169-189.
- Celestino Silva L, Figueiredo MO (1980) Note on the occurrence of Nb-rich zirconolite in carbonatitic rocks of Santiago Island (Cape Verde republic). *Garcia de Orta (ser. Geol.)* 4: 1-6.
- Duffy TS (2005) Synchrotron facilities and the study of Earth's deep interior. *Rept. Progr. Phys.* 68: 1811-1859.
- Duffy TS (2007) Mineralogy at the extremes. *Nature* 451: 269-271.
- Early papers on diffraction of X-rays by crystals, vol II (1972) edtd. JM Bijvoet, WG Burgers e G Hägg, publ. International Union of Crystallography (ISBN 90 6046 585 7), p. 217.
- Figueiredo MO (1979) Características de empilhamento e modelos condensados das micas e filossilicatos afins. *Estudos, Ensaios e Documentos*, ed. JICU, Lisboa, vol. 131, 290 pp.
- Figueiredo MO (1980) Relações estruturais entre os polimorfos Mg_2SiO_4 : aspectos cristalquímicos e implicações geofísicas. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal* 66:49-58.
- Figueiredo MO (1981) Factores de estabilidade estrutural associados ao arranjo dos cationes nas estruturas dos composto iónicos. *Revista Portuguesa de Química* 23:250-256.
- Figueiredo MO (1986) Fundamentals of a structural-cum-chemical approach to mineral systematics. 14th Gen. Mtg, Internat. Miner. Association, Stanford Univ., 13-18 July, California/USA. Abstract.
- Figueiredo MO (1994) Mechanisms of structural transformations in minerals and their geological implications. In *Relación entre la estructura y las propiedades de los materiales*, VI Symp. Grupo Español de Cristalogr., Univ. Pais Vasco, Edts. MI Arriortua, JL Pizarro e MK Urtiaga, Dept.-Legal n° BI-1422-94, pp. 155-169.
- Figueiredo MO (2007) Extended vs. local structure in Sb-pyrochlores: an illustration of the valuable interplay between Crystallography and XAFS. In: *X-Ray Absorption Fine Structure - XAFS 13*, AIP Conference Proceedings eds. B Hedman & P Pianetta 882: 205-207.
- Figueiredo MO (2008) An overview of the cationic array in post-perovskite phases: a possible contribution to the understanding of compressibility and phase transitions in the Earth's interior. 33rd Int. Geol. Congr., August 6-14, Symp. EID-10 Phase transformations in the Earth's Interior. Poster 215.
- Figueiredo MO, Silva TP (2008) Effect of oxygen sharing on the white line of S K-edge XANES spectra of sulphate minerals. In press, *European Journal of Mineralogy*.
- Figueiredo MO, Veiga JP, Mirão JP (2006) Modelling the size of red-colouring copper nanoclusters in archaeological glass beads. *Applied Physics A* 83: 499-502.
- Goldschmidt VM (1958) *Geochemistry*. Edt. A Muir, Oxford Univ. Press, London, U.K., 730 pp.
- Hazen RM, Downs RT, Prewitt CT (2000) Principles of comparative crystal chemistry. In: *High-temperature and high-pressure crystal chemistry*, vol. 41 (Chapt. 1, 1-33) of *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, eds. RM Hazen & RT Downs, published by Miner. Soc. Amer. (ISBN 0-939950-53-7).
- Leabau F (1985) *Structural chemistry of silicates*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 347 pp (ISBN 3-540-13747-5).
- Lima-de-Faria J (2001) *Structural classification of minerals*. Vol. I, Dordrecht (Kluwer Acad. Publ.), 143 pp. (ISBN 0-792-36892-4).
- Lima-de-Faria J, Figueiredo MO (1976) Classification, notation and ordering on a table of inorganic structure types. *J. Solid State Chemistry* 16: 7-20.
- Mason B, Vitaliano CJ (1953) Mineralogy of Sb-oxides and antimonates. *Mineralogical Magazine* 30: 100-112.
- Pearson WB (1967). *Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. Vol. 2: 59. Perg. Press.
- Povarennykh AS (1972) *Crystal chemical classification of minerals*. Vol. I. Monographs in Geosciences, Edt. RW Fairbridge, Plenum Press, New York-London, 458 pp.(ISBN 0-306-30348-5).
- Ringwood AE (1970) Phase transformations and the constitution of the mantle. *Phys. Earth & Planetary Interiors* 3: 109-155.
- Rodi F, Babel A (1965) Ternäre oxide der Übergangs-metalle 4. Erdalkali-iridium (IV)-oxide. *Kristallstrukturen von Ca Ir O₃*. *Zeit. Anorg. Allgem. Chemie* 336: 17-23.
- Strunz H (1941) *Mineralogische Tabellen*. 1. Auflage, Leipzig.